

### **STATEMENT OF RELEVANCE**

JP 52-47369 discloses a polishing composition that is an aqueous slurry in which a polishing agent is dispersed, and depending on a material of a film formed on a surface being polished of the wafer, an appropriate one is selected from various polishing agents. Among them, a polishing agent made of silica such as colloidal silica and fumed silica is generally used.



特 許 願

後記号なし 昭和50年10月8日

特許庁長官 斎藤英雄 殿

1. 発明の名称

半導体材料の研磨方法

2. 発明者

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・ダコタア  
ベニュー7番

氏名 ジョージ・ウォーレス・シアーズ・ジュニア

3. 特許出願人

住所 アメリカ合衆国デラウェア州ウィルミントン・マーケット  
ストリート1007番

名称 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・コン  
パニー

代表者 シルビア・ゴスツォーニ

国籍 アメリカ合衆国

4. 代理人

住所 東京都千代田区麹町3丁目2番地(相互第一ビル)

〒102 電話 (261) 2022

氏名 (6256) 山下 白

明 細 書

1. 発明の名称 半導体材料の研磨方法

2. 特許請求の範囲

約1/1~2.5の間のpHを有し且つそのシリカ  
粒子(この粒子は約2.5~約600 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の比  
表面積を有する)を化学的に結合したアルミ  
ニウム原子で被覆された表面上の酸素原子100  
個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面  
被覆となるように被覆せしめてあり、しかも約  
2~約50重量%のシリカ濃度を有するような  
変性処理されたコロイド状シリカゾルを研磨剤  
として使用することを特徴とする、シリコンま  
たはゲルマニウム半導体材料を高度の表面仕上  
り状態に研磨する方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は単結晶性シリコンおよびゲルマニウ  
ムの半導体物質の研磨法に関する。

シリコンおよびゲルマニウム半導体装置の製  
造においては、シリコンまたはゲルマニウム支  
持結晶表面上の高度に研磨された鏡様仕上げが、

①9 日本国特許庁

# 公開特許公報

①特開昭 52-47369

④3公開日 昭52.(1977) 4 15

②1特願昭 50-121748

②2出願日 昭50.(1975) 10. 8

審査請求 未請求 (全5頁)

庁内整理番号

6521 57  
5821 46

⑤2日本分類

99B1A04  
74 K02

⑤1 Int. Cl<sup>2</sup>

H01L 21/304  
C09K 3/14

識別  
記号

高品質生成物の達成にあつて重要である。多  
くの研磨剤、化学的エッチング剤およびそれら  
の組合せが必要な表面仕上げを達成しようと  
いう試みにおいて使用されている。

例えば、米国特許第3,328,141号明細書は、  
本質的にはシリコンに対する研磨剤(例えば二  
酸化珪素粉末)および少くとも約10のpHを保  
証するような量のアルカリ性化合物より成る組  
成物を使用して、研磨用組成物中の懸濁剤とし  
て使用される水の存在下に結晶性シリコンを迅  
速に研磨する方法を開示している。最速研磨速  
度および表面特性は、約10.5~約12.5の範  
囲内のpH値で得られると云われている。

米国特許第3,170,273号明細書は、2~5.0  
%のシリカ濃度を有するシリカゾルおよび2~  
100重量%のシリカ濃度を有するシリカゾル  
を、シリコンおよびゲルマニウム結晶および種  
々のその他の半導体物質を高度の平滑度研磨  
するために使用することを開示している。これ  
らのゾルおよびゲルの最終的粒子サイズは5~

200ミリマイクロシ範囲である。

シリカ粉末に關すると同様に、コロイド状シリカゾルに關してはその研磨速度がpHの増加と共に上昇することが発見されている。しかし、10.5~11.0以上のpH値では、シリカは解重合してアルカリ硅酸塩となりpHを低下させる。従つて、11.0およびそれ以上のpH値におけるコロイド状シリカゾルを使用する半導体物質の研磨法の必要性が存在している。

ある種の変性コロイド状シリカゾルの使用によつて、ほとんどまたは全く解重合を伴なうことなしにシリコンおよびゲルマニウム半導体物質を11またはそれ以上のpHで迅速に研磨して高度に研磨された表面を得られることが発見された。

具体的には、約11~12.5の間のpHを有し且つ未被覆粒子表面上の硅素(シリコン)原子100個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面被覆を与えるようにシリカ粒子を化学的に結合されたアルミニウム原子で被覆せしめた

変性コロイド状シリカゾルでシリコンおよびゲルマニウム半導体物質を研磨することからなる方法によつて、高度の表面仕上げ状態まで前記半導体物質を研磨できることが発見された。本発明の方法に使用される変性コロイド状シリカゾルは約2~約50重量%のシリカ濃度を有しており且つそのシリカ粒子は約25~約600 $m^2/g$ の比表面積を有している。

本発明方法に使用される変性シリカゾルは米国特許第2,892,797号明細書に記載されている。これらのコロイド状シリカゾルは、未被覆シリカ粒子表面上の硅素原子100個当りアルミニウム原子約1~約50個の表面被覆を表面上に与えるように化学的に結合したアルミニウム原子で被覆されたコロイド状シリカ粒子より構成されている。未被覆粒子表面上の硅素原子100個に対して、被覆シリカ粒子表面上の5~40個のアルミニウム原子の表面被覆が好ましい。15~25個のアルミニウム原子の被覆が最も好ましい。

変性コロイドシリカゾル中に存在するアルミニウムの量は通常の分析技術により決定することができる。未被覆コロイド状シリカ粒子の表面上の硅素原子の量は次の関係式から計算することができる。

硅素原子% =  $0.08 \times \text{シリカの比表面積}(m^2/g)$  の数値

この関係式、ゾルの硅素濃度および変性ゾル中に存在するアルミニウムの量から、表面被覆を計算することができる。例えば、 $m^2/g$ で表わした表面積の数値が100であり且つ硅素対アルミニウムのモル比が100:4である場合には、その表面被覆は50%となる。すなわち表面硅素原子の50%が有効に被覆されている。

任意のシリカゾルを処理して部分的にまたは完全に化学的に結合したアルミニウムでコーティングされた粒子表面を有するコロイド状シリカゾルを得ることができる。一般に、本発明の方法で使用するために被覆されるべきシリカゾルは約2~約50重量%のシリカ濃度を有しており、且つこのゾルの粒子は約25~約600

$m^2/g$ 好ましくは約50~約300 $m^2/g$ 、そして最も好ましくは約75~約200 $m^2/g$ の比表面積を有している。比表面積は当業上では周知の方法例えば窒素吸着によつて決定することができる。

例えばアルミン酸ナトリウム、カリウム、またはテトラメチルアンモニウムのようなアルミニウムはアルカリ性溶液中の未被覆シリカゾルに加えることができる。アルミン酸ナトリウムは、本発明の方法に使用される変性ゾルの製造のための好ましい被覆剤である。アルミン酸ナトリウムを使用する場合に、ある場合には、アルミン酸塩溶液を加える前にシリカゾルを脱イオン化する必要がある。

変性ゾルの保存安定性は一部はゾルの総ナトリウム含量に依存する。そして総固体分含量および結合アルミニウムによる表面被覆程度はその他の限定要因である。一般に、変性ゾルが直ちに使用されず、使用前に2~3ヶ月程度保存される場合には、比表面積8を有する変性ゾルに

対する最大ナトリウム濃度は経験式

$$S = 1490N - 344$$

〔式中  $N$  はゾル /  $l$  当りのナトリウムイオンのモル数でありそして  $S$  は  $mg$  (粒子表面) /  $ml$  (ゾル) で表わされている〕により与えられる。

このアルミン酸塩 (アルミネート) 溶液は任意の濃度を有しうるが、しかしその溶液が非常に濃厚な場合には、ゾル中に局部的に望ましくない程高い金属イオン濃度を生ぜしめることなしにゾルに添加することは機械的に困難となる。高濃度に希釈された溶液は、生成物が不当に希薄になるのを防止するために普通は除外される。7~22 重量% のアルミネート処理剤を含有する溶液が好ましい。

シリカゾル粒子とアルミネートとの表面反応は、局部的に濃厚化せしめることなしに緊密且つ瞬間的混合を達成させるために当業上既知の任意の方法で混合することによつて達成される。適当な混合としては、遠心ポンプ、タービンポンプまたはワーリングブレンダーの使用により

て変動するが約 75~200  $ml/g$  が最も好ましい。

前述のように、本発明の方法に使用される変性シリカゾルは約 2~約 50 重量% のシリカ濃度を有しうる。低シリカ濃度ではそれだけ長い研磨時間が必要とされ、一万 40~50 % のシリカ濃度においては使用中それからの水の蒸発 (これは研磨表面でのゾルのゲル化を生じうる) を防止するための予備配慮が必要である。当業者にとってはこの目的に必要な予備配慮は周知であろう。本発明の方法に使用するための変性ゾル中の好ましいシリカ濃度範囲は約 5~30 重量% である。

シリコンおよびゲルマニウムから半導体物質を製造するにあつては、物質の単結晶質バーをダイヤモンドチップのこぎりでウエフアーに切断する。この半導体ウエフアーの予備研磨は、当業上では周知の種々の方法のいずれかで達成することができる。例えば、最初の研磨は粗大な研磨剤例えば 2~20 ミクロンのアルミナまたはガーネットを使用して行うことができる。

得られるものがあげられる。

ゾルに加えられるアルミネート処理剤の量は注意して制御されなくてはならない。所望の処理を達成するに充分な量のアルミネートが使用されるべきである。過度の量は使用されるべきではない。さもないとこのゾルは不純物としてアルミネートを含有するかまたは系中に沈澱を生ぜしめることさえありうる。

表面反応は常温で行いうる。しかしながら約 85~100°C で約 30 分~約 2 時間加熱した変性ゾルは一層大なる安定性を示す。

本発明の方法に使用される変性シリカゾルは製造時約 11~12.5 として好ましくは約 11.8~12.3 の pH 範囲を有している。一般にゾルの pH は保存中に徐々に下降して数週間に 9.2~9.5 pH 単位を失なう。しかし、このゾルは例えば NaOH の添加によつて再び 12~12.5 の pH にアルカリ性化して、安定性および研磨有効性を保持させることができる。この変性ゾルの比表面積は出発原料の未変性ゾルと同じ範囲の値にわたつ

次の研磨は、かなり種々の材料、研磨工程 (エッチングを伴うかまたは伴わない) および時間長さで達成することができる。これら予備段階は、必要な研磨時間の総量をそれらが減少させる際においてのみ望ましい。充分な時間が費されるならば、ウエフアーの表面は本明細書に前記した変性コロイド状シリカゾルの使用によつて最初の粗な表面から高度にまで研磨することができる。適当な研磨装置としてはいわゆる市販のボウルフィールド (bowl-feed) ポリッシャーならびにその他の商業的に使用されているかまたは改良された研磨用またはランピング用機械があげられる。

シリコンまたはゲルマニウムウエフアーの最終的研磨が本発明方法によつて達成される場合、研磨ホイールの圧および速度および研磨時間は広い範囲にわたつて変動しうる。一般に研磨時間は高度の表面仕上がりを得るに必要な時間であり、そして圧および速度は半導体物質に悪作用を与えないようなものである。

本発明の方法はいかなる操作理論によつても限定されるものではないが、コロイド状シリカゾルによるシリコンまたはゲルマニウム半導体の最終的研磨は主たる化学的作用と従的な機械的作用を包含すると考えられる。例えば、シリコン半導体に関しては、その化学的作用は半導体表面上でのシリコンのシリケートへの酸化を包含すると信じられている。酸化の速度はゾルのpHの増加と共に増大し、1.5~2.5のpH値が研磨に対して最も効果的のようである。コロイド状シリカは機械的磨耗剤およびシリケートに対する清浄剤（スカベンジャー）の両者として作用すると考えられている。この後者の能力においては、コロイド状シリカは「くもり」（ヘイズ）の形でシリコン表面にシリケートが沈着するのを減少させると信じられている。通常のコロイド状シリカおよび微細シリカ粉末は1.2のpHでは解重合してシリケートとなり、それによりそのpHを約1.1まで低下させ、そして研磨剤中のシリケート濃度を上昇させる。

より数mm下に浸されるようにおかれ、そしてローターハウジングを通してそしてこれまた液体の表面より下に位置されているパツフルプレートに向つて液体を強制的に上方方向に送るよう調整された。アルミン酸ナトリウムの溶液の導入のための給送チューブをその出口端をタービンハウジングのすぐ下にくるようにして設置してアルミン酸ナトリウムがコロイド状シリカとほとんど瞬間的に混合するようにした。アルミン酸ナトリウム溶液は、7.2重量%の $\text{NaAlO}_2$ を含有する工業用アルミン酸ナトリウム8.3kgを33.2kgの水に溶解させることによつて製造された。次いでこの溶液を、約0.25ℓ/秒でタービンミキサーを全速力で操作しつつ給送チューブを通してポンプで汲み入れた。得られた生成物は、1.17のpHを有しそして固体分3.5%を含有する安定なゾルであり、そのシリカ粒子はアルミン酸イオンで9.5%の程度に被覆されていた。

直径2.5mmのシリコンウエフアーを、最初に

本発明方法の有利な効果はいくつもある。高いpHは高い研磨速度を与え、そして変性コロイド状シリカゾルの一層大なる安定性は結果的に高度の清浄化および低いくもりを与える。

予め<sup>(1.2)</sup>pHに調整した通常のコロイド状シリカゾルで研磨した場合、半導体からの表面物質の除去速度は前記した困難さの故に毎時0.05mmを超えることはまれである。

本発明の方法を次の実施例により説明するがしかしこれらに限定されるものではない。

例 1

580ℓのステンレススチールタンクに、その粒子が13.2 $\mu\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有するような $\text{SiO}_2$  524重量%を含有するシリカゾル404kgを仕込んだ。このゾルを、 $\text{SiO}_2:\text{Na}_2\text{O}$ の重量比が230となるまで水酸化ナトリウムを使用して安定化させた。次いでこのゾルを171kgの水で希釈した。51mmの直径を有するローターを有し且つ10000 rpmで操作できるタービンミキサーを設け、その際ローターが液体表面

10~15ミクロンの粒子サイズを有するアルミナそしてその後でダイヤモンドペーストおよび潤滑剤を使用して、そして軟質フェルト製研磨用パッドおよびウエフアーマウント用の4枚のプラテンを有する標準研磨装置を使用して研磨した。このウエフアーを清浄化しそして次いで前以つて $\text{NaOH}$ 溶液でpH1.2までそしてその固体分含量が10~12重量%となるまで希釈した前記のゾルで研磨した。この研磨用プラテンは150 rpmの回転速度で操作されそしてウエフアーマウント用プラテンは、ウエフアーの表面に450g/cm<sup>2</sup>の圧を与えつつ50 rpmの速度で作動した。この研磨は60℃の表面温度で遂行され、その間変性シリカゾルは9.5ℓ/分の流速で研磨パッド上にゾルを滴下させるようにウエフアーに適用された。平均してウエフアー当たり毎時150ミクロンの研磨または除去速度が達成されたが、一万同一技術を使用した未変性コロイド状シリカゾルの場合には、ウエフアー当たり毎時50ミクロンの除去速度しか達成され

なかつた。変性ゾルで研磨されたウエフアーは高度の表面仕上がりを示した。

## 例 2

75ℓ容のプラスチックタンクに、52g重量%の $\text{SiO}_2$ を含有するシリカゾル40kgを仕込んだ。このシリカの粒子は $130\text{m}^2/\text{g}$ の比表面積を有していた。このゾルを21.3kgの水で希釈した。例1に記載したと同様のタービンミキサーおよび給送チューブを使用して、400gの工業用アルミン酸ナトリウムを1600ℓの水に溶解させることにより製造したアルミン酸ナトリウム溶液をミキサーを全速で操作しつつ導入した。

得られた生成物は、30%固体分を含有しそして10%の程度までアルミネートで被移されたシリカ粒子を有する安定なゾルであつた。この変性ゾルのpHは製造時12.0であつた。

この変性ゾルを等重量の水で希釈しそして例1に記載したと同様の装置を使用してシリコンウエフアーを研磨した。シリコンの除去速度は

毎時75ミクロンであり、そしてそのウエフアーの研磨表面は高度の仕上がりを示した。

特許出願人 イー・アイ・デュボン・ド・ネモアース・アンド・カンパニー

代理人 井理士 山下 白

## 5. 添付書類の目録

|   |                  |
|---|------------------|
| 明 細 書   | 1 通              |
| <del>図 面</del>                                | <del>1 通</del>   |
| <del>上 中 書 (優先権主張宣言)</del>                    | <del>1 通</del>   |
| 委任状及び法人国籍証明書並びにそれらの訳文                         | 各 1 通            |
| <del>優先権主張の爲の第1国出願証明書 (但し原明細書添付) 及びその訳文</del> | <del>各 1 通</del> |
| 願 書 副 本                                       | 1 通              |

47369